

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Uwe FALK et al.

Docket No.

2002DE422

Serial No.

10/518,315

Filing Date

December 16, 2004

Examiner

To Be Assigned

Group Art Unit

1761

Invention: USE OF COLLOIDAL ANIONIC SILICA SOLS AS CLARIFYING AGENTS

I hereby certify that this DE 1 642 769 - 6 Pages*(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

August 25, 2005*(Date)*MARIA T. SANCHEZ*(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*
(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

BEST AVAILABLE COPY

(51)

Int. Cl.:

C12 h, 1/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.:

6 d, 3

(10)

(11)

(21)

(22)

(41)

Offenlegungsschrift 1 642 769

Aktenzeichen: P 16 42 769.3 (D 52699)

Anmeldetag: 4. April 1967Offenlegungstag: 13. April 1972

Ausstellungspriorität: —

(24)

Unionspriorität

(25)

Datum: —

(26)

Land: —

(27)

Aktenzeichen: —

(28)

Bezeichnung:

Mittel zur Erhöhung der Stabilität von Bier

(31)

Zusatz zu: —

(32)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,
6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt.

Beschke, Helmut, 6000 Frankfurt; Reinhardt, Helmut, Dr., 5039 Weiß;
Achenbach, Karl, 6000 Frankfurt

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 28. 11. 1969
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

1642769

DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHIEDANSTALT VORMALS ROESSLER

Frankfurt/Main, Weissfrauenstrasse 9

Mittel zur Erhöhung der Stabilität von Bier

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Erhöhung der phys.-chemischen Stabilität von Bier auf Basis feinteiliger gefällter Kieselsäure und Polyvinylpyrrolidon, welches sich durch eine hohe Stabilisierungswirkung auszeichnet.

Nach Chapon und Chemardin u.a. (EBC-Proc., Congr. 1963, 182-196) besteht die bei schlechter Lagerstabilität sich bildende nichtbiologische Biertrübung in erster Linie aus Verbindungen zwischen Tanninen (T) und Proteinen (P) für deren Bildung Chapon und Chemardin folgendes Schema angeben: $P + T \rightleftharpoons PT$.

Es ist bekannt, dass feinteilige, gefällte Kieselsäure im Bier eine stabilisierende Wirkung ausübt, die im wesentlichen durch eine selektive Adsorption von hochmolekularen Eiweissstoffen, die für die Trübungsbildung mit verantwortlich sind, erklärt werden kann. Weiter ist bekannt, Polyvinylpyrrolidon zur Bier-Stabilisierung zu verwenden, wobei die Wirkung durch Adsorption von polyphenolischen Komponenten (Tannin und Anthocyanogen) erfolgt.

Die Erfindung ging von der Aufgabenstellung aus, ein Mittel zur Erhöhung der Stabilität von Bier auf Basis feinteiliger, gefällter Kieselsäure zusammen mit Polyvinylpyrrolidon anzugeben, welches diese beiden bereits bekannten Komponenten in wirksame Form überführt enthält, so dass bei seiner Anwendung die Einzelwirkungen kombiniert werden und eine hohe Stabilisierungswirkung erreicht werden kann.

Das Kennzeichnende der Erfindung ist darin zu sehen, dass das Mittel aus einer polymerorganisch modifizierten mit Säuren in Gegenwart wasserlöslichen Polyvinylpyrrolidons oder dessen Derivate oder Mischpolymeren aus Silikatlösungen gefällten Kieselsäure besteht.

Als polymerorganische Komponente eignen sich ausser dem obengenannten Polyvinylpyrrolidon z.B. Polyvinyl-3-methyl-pyrrolidon und die entsprechenden Mischpolymeren mit Vinylacetat.

209816/0013

-2-

1642769

..Das erfindungsgemässe Dierestabilisierungsmittel zeichnet sich durch einen festen Einbau der organischen Polymere in die Kieselsäureteilchen aus. Die Herstellung des neuen Produkts kann wie folgt vorgenommen werden:

- A) In einer Lösung von 700 ml Wasserglas und 10 Liter Wasser werden 200 Gramm Polyvinylpyrrolidon K 30 gelöst.
Bei 86°C werden unter Rühren in 95 Minuten 2050 ml Wasserglas und 1720 ml Schwefelsäure 10 %ig zugetropft.

Anschliessend wird mit Schwefelsäure bis auf pH = 2,8 angesäuert, abgesaugt, sorgfältig mit dest. Wasser ausgewaschen und bei 110°C getrocknet.

Man erhält 1072 Gramm einer modifizierten Kieselsäure mit folgenden Analysendaten:

O	:	6,71 %
H	:	1,66 %
N	:	1,21 %
Glührückstand	:	83,37 %
BET-Oberfläche:		199 cm ² /g

- B) Man füllt in eine Vorlage von 11 Litern Wasser bei 50°C unter gleichzeitigem Zutropfen von 1035 ml Wasserglas und 1020 ml 10 %ige Schwefelsäure, wobei durch ständige Kontrolle der Fällungssuspension möglichst ein pH von 5,5 gehalten werden soll. Die Fällung soll 30 Minuten dauern. Gleichzeitig wird in die Fällungssuspension eine Lösung von 40 Gramm Polyvinylpyrrolidon K 25 in 500 ml Wasser zugetropft, wobei diese Zugabe nur 20 Minuten dauern soll, also 10 Minuten früher beendet ist.

Anschliessend wird abgesaugt, gut ausgewaschen und bei 75°C getrocknet. Man erhält 450 Gramm modifizierte Kieselsäure mit folgenden Analysendaten:

O	:	5,45 %
H	:	1,87 %
N	:	1,30 %
Glührückstand	:	80,95 %
BET-Oberfläche:		522 cm ² /g

208816/0013

-3-

BAD ORIGINAL

C) Arbeitet man wie in Beispiel A unter Verwendung von 200 Gramm Polyvinylpyrrolidon K 90, so erhält man 1166 Gramm einer modifizierten Kieselsäure mit folgenden Analysendaten:

C	:	9,64 %
H	:	2,18 %
N	:	1,72 %
Glührückstand	:	78,00 %
BET-Oberfläche:		172 qm/g

Die Anwendung des erfindungsgemässen Mittels (die Proben A, B, C) und eine Gegenüberstellung der Haltbarkeit im Vergleich zu einer Blindprobe und handelsüblichen Stabilisierungsmitteln (D und E) auf SiO_2 -Basis sowie auf PVP-Basis (F) wird in folgendem Beispiel näher erläutert.

Beispiel:

In mit CO_2 vorgespannte 20 l fassende Tanks wurde unter Gegendruck unfiltriertes, ausstossreifes Bier eingefüllt und einen Tag bei 1°C zur Beruhigung stehen gelassen. Aus diesen Tanks wurden dann je 500 ml Bier entnommen, in denen jeweils 20 g Stabilisierungsmittel - entsprechend 100 g/hl Bier - angerührt wurden. Nachdem die Dosen den Tanks wieder zugesetzt worden waren, wurden die Behälter 15 Min. auf einem Rollbock zwecks guter Durchmischung mechanisch bewegt und dann 24 Stunden in einem Kühlraum bei 1°C stehen gelassen.

Anschliessend wurden die Biere über Klärschichten filtriert und auf Flaschen gefüllt, wobei jede Flasche vor dem Verschliessen zwecks Luftverdrängung zum Überschäumen gebracht wurde.

Zum Vergleich wurde auch ein Blindbier ohne Zusatz der gleichen Behandlung unterzogen. Die Haltbarkeitsprüfung erfolgte nach dem Forciertest bei $40^\circ/0^\circ$, wie er von Prof. DeClerk (EBC-Proceedings, Nizza 1953, S 161) mitgeteilt wird.

Die Ermittlung der Haltbarkeitstage wurde entsprechend der von Prof. Schild, Weyh und Zürcher vorgeschlagenen Vorausbestimmungsmethode (veröffentlicht in : Brauwissenschaft 1964, S. 289-94) vorgenommen.

209816/0013

BAD ORIGINAL

Es ergaben sich folgende Werte:

<u>Stabilisierungsmittel</u>	<u>Haltbarkeit Tage</u>
Blindbier.	87
A	295
B	203
C	341
D	170
E	161
F	152

Man erkennt bei den erfindungsgemässen Mitteln (Proben A, B, C) eine wesentliche Verbesserung der Haltbarkeit gegenüber den handelsüblichen Produkten D, E und F.

209816/0013

P a t e n t a n s p r u c h

Mittel zur Klärung und Erhöhung der Stabilität von Bier auf Basis feinteiliger, gefällter Kieselsäure und Polyvinylpyrrolidon, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einer polymerorganisch modifizierten, mit Säure in Gegenwart wasserlöslichen Polyvinylpyrrolidons oder dessen Derivaten oder Mischpolymeren aus Silikatlösungen gefällten, feinteiligen Kieselsäure besteht.

Frankfurt/Main, den 31. März 1967
Go/Te

Alle Unterlagen sind Eigentum der Pat. Anst. für die D. M. A. G. und sind nach Satz 3 des Anhangs zu...

209816/0013